

菜薹(菜心)对土壤中重金属的富集特征及产地土壤安全临界值

文典^{1,2} 刘香香^{1,2} 王其枫^{1,2} 王富华^{1,3*} 孙芳芳^{1,3}

(¹广东省农业科学院农产品质量与安全研究中心, 广东广州 510640; ²华中农业大学资源与环境学院, 湖北武汉 430070; ³农业部蔬菜水果质量监督检测测试中心, 广东广州 510640)

摘要: 通过采集珠三角地区蔬菜产地原位土壤(非人工添加重金属)进行盆栽试验, 研究了 Cd、Pb、As、Hg、Cr 5 种重金属在种植菜薹土壤中的活性, 菜薹可食部分对土壤中全量和有效态重金属的富集特征, 并探讨了 5 种重金属在土壤产地环境中的安全临界值以及土壤理化性质对菜薹吸收重金属的影响。结果表明: 种植菜薹的土壤中重金属的活性顺序为 $Cd > Pb > As > (Cr, Hg)$, 菜薹对重金属的富集能力顺序为 $Cd > Cr > As > Pb$ 。依据《食品中污染物限量》(GB2762-2005)进行方程拟合, 得出适合菜薹种植土壤的重金属全量限量值分别是: Cd, $1.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; Pb, $401.93 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; As, $25.67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; Cr, $150.71 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 有效态重金属限量值分别是: Cd, $0.64 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; As, $3.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; Cr, $4.93 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。菜薹对 Hg 富集能力弱, 在供试土壤 Hg 浓度范围内菜薹中 Hg 含量均未超过限量值。

关键词: 菜薹; 原位土壤; 重金属; 富集; 临界值

中图分类号: S634.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-6346 (2012) 12-0083-08

Heavy Metal Accumulation Characteristics and Environmental Critical Values in Flowering Cabbage [*Brassica campestris* L. ssp. *chinensis* (L.) var. *utilis* Tsen et Lee] Production Area for Food Security

WEN Dian^{1,2}, LIU Xiang-xiang^{1,2}, WANG Qi-feng^{1,2}, WANG Fu-hua^{1,3*}, SUN Fang-fang^{1,3}

(¹Research Center for Agricultural Products Quality, Safety and Standard, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; ²College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, Hubei, China; ³Supervision and Testing Center for Vegetable and Fruit Quality, Ministry of Agriculture, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: Vegetable field soil in situ at the Pearl River delta was collected, and the pot experiment was conducted to study the activities of 5 heavy metals (Cd, Pb, As, Hg, Cr) in soil and the enrichment characteristics of total and available heavy metals in soil by the edible parts of flowering cabbage [*Brassica campestris* L. ssp. *chinensis* (L.) var. *utilis* Tsen et Lee]. The environment critical values of 5 heavy metals in flowering cabbage production area for food security, and the impact of soil physicochemical properties on heavy metal absorption in flowering cabbage were explored. The results

收稿日期: 2011-11-29; 接受日期: 2012-02-10

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划重点项目(2009BADB7B01), 广东省农科院院长基金项目(201120)

作者简介: 文典, 男, 硕士研究生, 主要从事植物营养与农产品质量安全方面的研究, E-mail: wendian126@126.com

* 通讯作者 (Corresponding author): 王富华, 研究员, 博士生导师, 主要从事农产品质量安全方面的研究, E-mail: wfhwqs@163.com

show that the activity of soil heavy metals (ranked from the highest to the lowest) is $Cd > Pb > As > (Cr, Hg)$, and the heavy metals concentration (ranked from the highest to the lowest) is $Cd > Cr > As > Pb$. Based on the national standards for maximum levels of heavy metal contaminants in foods (GB 2762-2005), the environmental critical values in the vegetable field were calculated as $Cd\ 1.18\ mg \cdot kg^{-1}$, $Pb\ 401.93\ mg \cdot kg^{-1}$, $As\ 25.67\ mg \cdot kg^{-1}$, $Cr\ 150.71\ mg \cdot kg^{-1}$, and the critical values of soil available heavy metal were calculated as $Cd\ 0.64\ mg \cdot kg^{-1}$, $As\ 3.05\ mg \cdot kg^{-1}$, $Cr\ 4.93\ mg \cdot kg^{-1}$. The content of Hg in edible parts of flowering cabbage used in the experiment were lower than the criterion.

Key words: Flowering cabbage [*Brassica campestris* L. ssp. *chinensis* (L.) var. *utilis* Tsen et Lee]; Soil in situ; Heavy metal; Enrichment; Critical values

菜薹 [*Brassica campestris* L. ssp. *chinensis* (L.) var. *utilis* Tsen et Lee] 为华南地区栽培的主要蔬菜, 可周年生产供应。菜薹在国内外的影响及市场需求日益扩大, 以前主要作为特色蔬菜在华南地区栽培, 近年来在湖南、江西、浙江、福建、北京、上海、南京等地有较大面积种植, 成为市民餐桌上的新宠。菜薹亦可出口创汇, 主要销往港澳地区和日本、美国、欧洲及东南亚等地 (张华和刘自珠, 2010)。随着经济的发展和各种化学产品、农药、化肥的广泛使用, 使得土壤重金属污染越来越严重 (Lee et al., 2006)。珠三角地区地处我国开放前沿, 工业的发展带来了农业土壤重金属的污染, 其中以东莞、深圳等发达地区尤为严重 (刘永伟等, 2010)。不同种类蔬菜对重金属的积累能力不同, 一般叶菜类蔬菜是最易受污染的蔬菜类型 (祖艳群等, 2003)。重金属不仅影响蔬菜的品质, 阻碍出口贸易, 而且能通过食物链富集, 通过多种途径直接或间接的危害人类健康 (薛艳等, 2005)。

目前关于重金属的研究主要集中在单一土壤或水培介质中, 通过人工添加重金属, 或者人为改变土壤理化性质 (pH、有机质等) 来研究植株对重金属的富集情况, 与蔬菜的实际生产存在一定的差别。为此, 笔者选取珠三角地区蔬菜产地原位土壤 (非人工添加重金属), 以 Cd、Pb、As、Hg、Cr 5 种重金属为研究对象, 设计不同的浓度梯度, 通过盆栽试验研究 5 种重金属在种植菜薹土壤中的活性, 菜薹可食部分对土壤中全量和有效态重金属的富集特征, 5 种重金属在土壤产地环境中的安全临界值以及土壤理化性质对菜薹吸收重金属的影响。旨在为蔬菜的安全生产和蔬菜产地安全评价提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

盆栽试验于 2011 年在广东省农业科学院农产品质量与安全研究中心大丰试验基地盆栽场进行。对珠江三角洲蔬菜产地土壤进行采样调查, 手持 GPS 定位, 根据土壤重金属全量测定结果, 选取各浓度梯度原位土作为供试土壤, 分别取自广东省深圳市、东莞市和韶关市的菜地 0~20 cm 的耕层土壤。经风干、磨碎后, 过 10 mm 孔径筛, 混匀备用。

供试蔬菜品种为菜薹 (31 号甜菜心)。

1.2 方法

1.2.1 试验设计 如表 1 所示, Cd、Pb、As、Hg、Cr 每种重金属设 5 个浓度梯度, 每个浓度均为单因素试验, 每个浓度梯度 3 次重复, 同时设对照, 共计 90 盆。

5 个浓度土壤选择接近表 1 设置浓度的原

表 1 盆栽试验重金属浓度梯度设置

重金属	浓度梯度/ $mg \cdot kg^{-1}$					
	CK	1	2	3	4	5
Cd	0	0.5	1.0	4.0	8.0	12.0
Pb	0	50.0	100.0	200.0	400.0	800.0
As	0	20.0	40.0	60.0	80.0	100.0
Hg	0	0.5	0.8	1.2	1.8	2.3
Cr	0	100.0	200.0	300.0	400.0	500.0

位土,以底部带有孔隙的塑料盆进行试验,盆底垫纱网以防土漏出,塑料盆直径 30 cm、高约 25 cm,每盆装土 6 kg。每盆播种 20 粒,出苗后每盆定植 5 株,水肥管理一致,播种 32 d 后统一采收。

1.2.2 样品采集、处理及保存 土壤样品:每盆 5 个采样点,四周和中间各取一点,除去土壤表面大的杂物,取表面至底部土壤,装入袋中,混匀。所采土样置于阴凉处,摊成 2~3 cm 薄层,适时压碎,拣出碎石、植物残体,自然风干。风干后样品用塑料头的锤子敲打,去除异物,混匀并以四分法取出压碎样进行研磨,研磨后取部分样过 20 目尼龙筛,进行 pH、有机质、CEC、有效态重金属含量测定;另取部分土样,过 100 目尼龙筛,装塑料瓶贴好标签放于阴凉干燥处,用于测定重金属全量。

蔬菜样品:按照 GB/T8855 取样标准,将盆中样品全部采集,去掉外帮,取可食部分。将蔬菜样品用自来水连续冲洗干净,最后以去离子水冲洗。用滤纸吸去表面水分,充分切碎、混匀并用食品加工器粉碎,制成待测样放入分装容器中,于-20℃冷冻保存,用于测定重金属总量。

1.2.3 项目测定 土壤重金属总量检测根据国家和农业行业标准(GB/T22105-2008、GB/T17141-1997、NY/T1121.12-2006),分别采取原子荧光分光光度法测定土壤中总砷、总汞含量;采用原子吸收分光光度法测定土壤中总铅、总镉、总铬含量。土壤重金属有效态含量测定方法参照 DB35/T859-2008、GB/T23739-2009、DB35/T859-2008,分别以 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 浸提,采用原子荧光法测定有效砷含量; $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 浸提,采用原子荧光法测定有效汞含量; DTPA 提取剂 ($0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{DTPA}$ - $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{TEA}$ - $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$) 浸提,采用原子吸收法测定有效铅、镉含量; $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 浸提,采用原子吸收法测定有效铬含量。蔬菜样品的重金属含量检测根据国家标准(GB/T5009.11-2003、GB5009.12-2010、GB/T5009.15-2003、GB/T5009.17-2003、GB/T5009.123-2003)分别检测蔬菜样品的总砷、铅、镉、汞、铬含量。土壤 pH 值参照 NY/T 1121.2-2006,采用 1:2.5 水浸提法测定;有机质含量参照 GB 9834-1988,采用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 容量法测定;CEC 值采用 BaCl_2 - MgSO_4 强迫交换法测定(鲍士旦,2000)。

1.3 数据处理

采用 Microsoft Excel 软件进行数据预处理,用 SPSS17.0 软件进行数据统计分析。

2 结果与分析

2.1 土壤重金属全量、有效态含量、菜薹中重金属含量

将表 2 中土壤重金属全量实测含量与表 1 中设置浓度进行对比,种植菜薹后,土壤中全量 Cd、Pb 与种植前相比含量未发生明显变化,As、Cr 含量呈现出规律性降低,降低后各浓度仍然呈线性关系,Hg 含量与种植前相比急剧减少,但未呈现规律性变化。表明 Cd、Pb 在土壤中稳定性好,不易流失,As、Cr、Hg 会随时间减少。

2.2 土壤重金属有效态含量与土壤重金属全量的关系

土壤中重金属的有效态含量与全量之间的关系较为复杂,有的元素呈线性相关,有的呈对数相关,有的呈指数相关(陆杰等,2006)。本试验中,为了方便讨论,拟合方程统一采用一元一次回归方程。如表 3 所示,在菜薹—土壤系统中,除 Hg 不显著外,土壤中 Cd、Pb、As、Cr 有效态含量与土壤重金属全量均呈极显著相关,Cd、Pb、As、Cr 相关系数均较高,均达到 0.90 以上。有效态—全量关系斜率以 Cd 最高(0.482 40),有效态占全量的 19.31%~76.84%;Pb 的斜率为 0.224 85,有效态占全量的 11.22%~47.73%;As 的斜率为 0.168 03,有效态占全量的 5.60%~15.65%;Cr 的斜率为 0.034 22,有效态占全量的 2.73%~3.98%;Hg 的有效态含量占

全量的 0.71%~8.00%。拟合方程的斜率越高,表明其在土壤中的活性相对较强,其全量中可被植物吸收利用的部分较高。因此,可得出种植菜薹的土壤中重金属的活性顺序为 $Cd > Pb > As > (Cr, Hg)$ 。

表2 土壤重金属全量、有效态含量、菜薹中重金属含量及土壤 pH 值、有机质、CEC 值

重金属	浓度	土壤中含量/ $mg \cdot kg^{-1}$		菜薹中含量	pH	有机质	CEC
	$mg \cdot kg^{-1}$	全量	有效态	$mg \cdot kg^{-1}$		%	$cmol \cdot kg^{-1}$
Cd	0 (CK)	0.15 ± 0.02 d	0.03 ± 0.01 f	0.05 ± 0.006 b	6.12 ± 0.42 ab	0.59 ± 0.20 e	3.91 ± 0.23 a
	0.5	0.50 ± 0.02 d	0.21 ± 0.01 e	0.11 ± 0.048 b	5.24 ± 0.48 cd	1.63 ± 0.15 d	8.36 ± 2.00 a
	1.0	1.15 ± 0.26 d	0.48 ± 0.13 d	—	5.12 ± 0.42 d	4.31 ± 0.44 a	4.07 ± 0.18 a
	4.0	3.33 ± 1.18 c	2.56 ± 0.14 c	0.46 ± 0.100 b	5.86 ± 0.23 bc	2.41 ± 0.05 c	10.00 ± 7.18 a
	8.0	8.22 ± 0.19 b	3.45 ± 0.07 b	0.94 ± 0.061 a	5.89 ± 0.37 bc	2.85 ± 0.25 b	9.32 ± 5.82 a
	12.0	12.89 ± 0.53 a	6.50 ± 0.06 a	1.20 ± 0.590 a	6.64 ± 0.03 a	2.88 ± 0.14 b	8.99 ± 5.37 a
Pb	0 (CK)	44.67 ± 10.35 d	5.01 ± 1.08 e	0.053 ± 0.021 b	6.12 ± 0.42 ab	0.59 ± 0.20 d	3.91 ± 0.23 a
	50	89.97 ± 1.02 d	35.43 ± 2.63 d	0.092 ± 0.024 b	6.53 ± 0.42 ab	0.73 ± 0.11 c	3.38 ± 0.04 a
	100	133.19 ± 39.92 d	63.57 ± 2.01 c	0.105 ± 0.099 b	5.86 ± 0.23 c	2.41 ± 0.05 ab	10.00 ± 7.18 a
	200	289.22 ± 11.03 c	69.96 ± 2.34 c	0.080 ± 0.071 b	5.89 ± 0.37 c	2.85 ± 0.25 a	9.32 ± 5.82 a
	400	447.44 ± 157.86 b	128.29 ± 3.40 b	0.055 ± 0.014 b	6.64 ± 0.03 a	2.88 ± 0.14 a	8.99 ± 5.37 a
	800	759.73 ± 76.14 a	177.34 ± 36.99 a	0.820 ± 0.274 a	5.96 ± 0.41 c	1.68 ± 1.26 bc	4.17 ± 0.09 a
As	0 (CK)	5.61 ± 0.43 d	0.45 ± 0.04 c	0.0073 ± 0.0051 c	6.13 ± 0.54 a	1.67 ± 0.03 a	8.75 ± 2.88 a
	20	15.16 ± 0.79 cd	1.66 ± 0.35 bc	0.0125 ± 0.0089 c	5.89 ± 0.37 a	2.85 ± 0.25 a	9.32 ± 5.82 a
	40	22.88 ± 1.21 bc	1.28 ± 0.30 bc	0.0579 ± 0.0492 b	5.60 ± 0.39 a	2.88 ± 1.81 a	6.78 ± 2.47 a
	60	38.22 ± 3.32 b	4.99 ± 0.13 ab	0.0412 ± 0.0113 bc	5.86 ± 0.23 a	2.41 ± 0.05 a	10.00 ± 7.18 a
	80	28.72 ± 2.42 bc	3.45 ± 0.50 bc	0.0683 ± 0.0 b	5.56 ± 0.03 a	1.46 ± 0.13 a	5.06 ± 2.18 a
	100	55.19 ± 17.73 a	8.64 ± 5.52 a	0.1430 ± 0.0241 a	5.92 ± 0.10 a	1.45 ± 0.18 a	6.25 ± 0.29 a
Hg	0 (CK)	0.11 ± 0.00 b	0.0027 ± 0.0010 c	0.00045 ± 0.00078 ab	6.53 ± 0.42 a	0.73 ± 0.11 b	3.38 ± 0.04 a
	0.5	0.10 ± 0.02 b	0.0082 ± 0.0009 a	0.00130 ± 0.00170 ab	5.60 ± 0.39 bc	2.88 ± 1.81 a	6.78 ± 2.47 a
	0.8	0.22 ± 0.04 a	0.0063 ± 0.0002 b	0.00026 ± 0.00030 b	5.89 ± 0.37 abc	2.85 ± 0.25 a	9.32 ± 5.82 a
	1.2	0.09 ± 0.02 b	0.0010 ± 0.0001 d	0.00380 ± 0.00400 ab	5.24 ± 0.48 d	1.63 ± 0.15 ab	8.36 ± 2.00 a
	1.8	0.17 ± 0.08 ab	0.0012 ± 0.0003 d	0.00074 ± 0.00047 a	5.65 ± 0.26 bc	1.15 ± 0.14 b	6.44 ± 2.50 a
	2.3	0.16 ± 0.02 ab	0.0016 ± 0.0006 cd	0.00022 ± 0.00017 b	6.13 ± 0.54 ab	1.67 ± 0.03 ab	8.75 ± 2.88 a
Cr	0 (CK)	0.10 ± 0.01 d	0.42 ± 0.06 c	0.19 ± 0.02 b	6.53 ± 0.42 a	0.73 ± 0.11 b	3.38 ± 0.06 a
	100	80.10 ± 0.99 cd	2.19 ± 0.26 c	0.24 ± 0.18 b	6.37 ± 0.53 a	3.06 ± 0.11 a	11.50 ± 5.74 a
	200	127.47 ± 59.80 bed	3.76 ± 2.07 bc	0.36 ± 0.13 b	6.50 ± 0.30 a	3.10 ± 0.22 a	4.00 ± 1.87 a
	300	298.01 ± 176.06 ab	11.87 ± 5.89 ab	0.67 ± 0.43 ab	6.27 ± 0.11 a	3.23 ± 0.04 a	8.93 ± 6.52 a
	400	230.16 ± 57.75 abc	7.04 ± 4.01 abc	0.90 ± 0.29 ab	6.45 ± 0.36 a	3.07 ± 0.22 a	4.24 ± 0.60 a
	500	414.98 ± 183.69 a	13.46 ± 7.89 a	1.28 ± 0.90 a	6.33 ± 0.27 a	2.89 ± 0.27 a	8.31 ± 2.18 a

注:表中同列数据后不同小写字母表示差异显著 ($\alpha=0.05$)。

2.3 菜薹中重金属含量与土壤重金属全量的关系

相关性分析结果表明:菜薹中 Cd、Cr 含量与对应土壤中 Cd、Cr 全量呈极显著相关, Pb、As 呈显著相关(表4),两者间 Hg 全量相关性不显著。根据盆栽条件下菜薹中 Cd、Pb、As 和 Cr 含量与土壤全量间的线性回归方程斜率大小可以得出菜薹对重金属的富集能力强弱顺序为: $Cd > Cr > As > Pb$ 。Hg 由于相关性不显著,得出的方程无意义,故未列出。

《食品中污染物限量》(GB2762-2005)对叶菜类蔬菜中重金属限量指标如下: Cd, $0.2 mg \cdot kg^{-1}$;

表3 土壤中重金属全量、有效态含量的关系

重金属	回归方程	R^2	有效态占全量百分比/%
Cd	$y = 0.48240x + 0.09458$	0.962**	19.31~76.84
Pb	$y = 0.22485x + 13.81722$	0.946**	11.22~47.73
As	$y = 0.16803x - 1.23207$	0.938**	5.60~15.65
Hg	—	NS	0.71~8.00
Cr	$y = 0.03422x - 0.10729$	0.966**	2.73~3.98

注: NS 表示不显著; *表示显著相关 ($\alpha=0.05$), **表示极显著相关 ($\alpha=0.01$); 下表同。

Pb, $0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; As, $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; Cr, $0.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。据此计算出适合菜薹种植土壤的重金属限量值分别是: Cd, $1.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; Pb, $401.93 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; As, $25.67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; Cr, $150.71 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2.4 菜薹中重金属含量与土壤重金属有效态含量的关系

相关性分析结果表明 (表 5): 菜薹中 Cd 含量与对应土壤中 Cd 有效量呈极显著相关, As、Cr 为显著相关, Pb、Cr 为不显著。根据盆栽条件下菜薹中各重金属含量与土壤有效态含量间的线性回归方程, 可以得出菜薹对有效态重金属的富集能力顺序为: $\text{Cd} > \text{Cr} > \text{As}$ 。Pb、Hg 由于相关性不显著, 得出的方程无意义, 故未列出。

根据《食品中污染物限量》(GB2762-2005) 对叶菜类蔬菜中重金属限量指标。计算出适合菜薹种植土壤的有效态重金属限量值分别是: Cd, $0.64 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; As, $3.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; Cr, $4.93 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2.5 土壤理化性质对菜薹吸收重金属的影响

将土壤 pH、有机质含量、CEC 分别与土壤重金属全量、有效态含量和菜薹中重金属含量进行相关分析, 均为不显著。分别以土壤有效态重金属含量和菜薹中重金属含量为因变量, 与土壤重金属全量、pH、有机质含量、CEC 进行逐步回归分析, 结果均为不显著。

3 结论与讨论

3.1 种植菜薹前后土壤重金属全量的变化

种植菜薹后, 土壤中 Cd、Pb 含量未发生明显变化, As、Cr、Hg 含量明显降低。杨洋等 (2011) 通过盆栽试验研究降雨对土壤重金属流失的影响, 发现流失水样中 Cd 和 Pb 浓度会随着时间推移和降雨累加降低, As 的流失规律与其他重金属不同, 流失水样中 As 的浓度会随着时间推移和降雨累加一直上升, 可能是因为土壤长期淹水, 土表形成水绵、大量微生物繁殖等土壤环境的改变, 使 As 的水溶性不断增加。本试验在大棚中进行, 浇水频率每天 1~2 次, 高温高湿环境有利于微生物繁殖, 使得 As 的流失总量增大。Hg 可以向大气、随水流、向生物迁移 (王新和周启星, 2002), 本试验中菜薹吸收的 Hg 只占土壤总 Hg 的极小部分, 土壤中 Hg 的降低主要原因可能是向大气迁移和随水体流失。Revis (1989) 利用美国橡树岭一个 Hg 污染河流底泥进行的各种形态 Hg 独立测定表明, 土壤里约 6% 的 Hg 是以元素汞形态存在, 这部分 Hg 为亲气元素, 易于向大气迁移。目前, 对土壤中 Hg 随水体迁移规律的研究还不多, 但是随水体流失应该是本试验中 Hg 急剧减少的主要因素, 其中具体规律和影响 Hg 流失的因素还需深入的探讨和研究。

3.2 土壤重金属全量与有效态含量的关系

本试验中土壤有效态重金属含量主要取决于土壤中重金属的全量, 钟晓兰等 (2010) 对江苏省昆山市土壤有效态 Cd、Cu、Pb 进行研究, 发现重金属总量对有效态含量均具有最大的正向影响作用, 并得出 Cd 和 Pb 的生物有效性系数分别为 63.75% 和 13.51%。杨维等 (2011) 对大孤山矿区重金属研究发现, Cd 的可交换态含量最高, 占总量的 32.25%, Pb 可交换态含量占总量的 6.79%~12.44%。包丹丹等 (2011) 对苏南某冶炼厂周边农田土壤重金属分布进行调查,

表 4 菜薹中重金属、土壤重金属全量的关系

重金属	回归方程	R^2	阈值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
Cd	$y = 0.09221x + 0.09098$	0.978**	1.18
Pb	$y = 0.00092x - 0.06978$	0.680*	401.93
As	$y = 0.00251x - 0.01444$	0.795*	25.67
Cr	$y = 0.00264x + 0.10212$	0.878**	150.71

表 5 菜薹中重金属、土壤有效态重金属含量的关系

重金属	回归方程	R^2	阈值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
Cd	$y = 0.18527x + 0.08128$	0.937**	0.64
As	$y = 0.01403x + 0.00716$	0.746*	3.05
Cr	$y = 0.07114x + 0.14900$	0.774*	4.93

发现 Cd 有效态占全量的 70.81%, Pb 为 50.51%, Hg 为 25.43%, As 为 25.00%。这些结论与本试验结果一致,均表明在 Cd、Pb、As、Hg、Cr 5 种重金属中,土壤中 Cd 有效态含量最高, Pb 次之,其他重金属较低。

3.3 菜薹中重金属含量与土壤重金属全量的关系

本试验条件下,菜薹中 As、Cr 的限量值为 25.67、150.71 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,与现行国家标准《土壤环境质量标准值》(GB15618-1995)规定的 II 类土壤环境质量标准相近($\text{pH} < 6.5$ 时, $\text{As} \leq 40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{Cr} \leq 150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; $6.5 < \text{pH} < 7.5$ 时, $\text{As} \leq 30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{Cr} \leq 200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); Cd 和 Pb 的限量值为 1.18、401.93 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,大于 II 类标准规定值($\text{pH} < 6.5$ 时, $\text{Cd} \leq 0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{Pb} \leq 250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; $6.5 < \text{pH} < 7.5$ 时, $\text{Cd} \leq 0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{Pb} \leq 300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

菜薹中重金属 Cd 的含量与高树芳等(2006)、吴琦等(2010a, 2010b)的研究结果相似。在国外的相应标准或规定中,土壤 Cd 限量多高于 0.3 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (周启星和宋玉芳, 2004; 薛艳等, 2005),如瑞士 1998 年制定的农作物和饲料生产的土壤 Cd 的指示值为 0.8 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,调查阈值为 2 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;英国的土壤 Cd 污染起始含量为 3 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。由此可见,我国土壤环境质量标准中 Cd 的二级指标定为 0.3 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 可能偏严。

菜薹中重金属 Pb 的含量与前人的研究结果存在差异。赵勇等(2008)通过对郑州 5 种叶菜类蔬菜(油麦菜、荆芥、蕹菜、生菜、苋菜) Pb 含量与土壤 Pb 含量拟合方程,得出的土壤 Pb 阈值介于 33.7 ~ 43.9 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,而吴琦等(2010b)模拟得出种植蕹菜的水稻土和潮土中 Pb 的安全临界值分别为 57.83 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 77.02 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,种植小萝卜的水稻土和潮土 Pb 的安全临界值分别为 139.99 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 220.25 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。本试验得出的 Pb 临界值要高于前人得出的结论,这种差异可能是由于不同土壤类型和不同蔬菜品种的差异造成的。

本试验中,菜薹中 Hg 的含量与对应土壤中 Hg 全量相关关系不显著,但在供试的土壤 Hg 浓度范围内,菜薹中 Hg 的平均值为 0.001 1 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,最大值为 0.003 8 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,小于《食品中污染物限量》(GB2762-2005)规定的叶菜类 Hg 限量值 0.01 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,表明菜薹对 Hg 为低积累。徐明飞等(2008)在试验中也发现供试各蔬菜可食用部分均对 Hg 低积累, Hg 含量均在安全食用范围内(GB18406.12001)。其原因可能是由于 Hg 在植物体内贮存、转运细胞器或蛋白不同于其他重金属(江解增等, 2006)。

3.4 菜薹—全量关系和菜薹—有效态关系的比较

本试验中, Cd 的菜薹—土壤全量相关关系,在相关系数上略高于菜薹—土壤有效态相关关系,但显著性一致。As 的菜薹—全量关系在相关系数上要优于菜薹—有效态关系, Cr 的菜薹—全量关系在相关系数和显著性方面都要好于菜薹—有效态关系。据此可得出, Cd 可用全量或有效态含量作为指标来衡量产地的重金属安全状况,而 Pb、Cr 应选择全量作为指标, As 应选择有效态含量作为指标。

聂呈荣等(2010)对佛山市菜园地土壤及蔬菜重金属含量特征进行分析,得出叶菜菜薹、油麦菜、生菜和芥菜中 Cd 与土壤交换态 Cd 的相关系数均要大于与土壤全量 Cd 的相关系数;柴世伟等(2003)调查了广州市郊区农业土壤以及该土壤上生长的蔬菜的重金属含量情况,发现蔬菜中 Cd、Pb、As、Cr 含量与土壤中有效态 Cd、Pb、As、Cr 含量的相关性要好于蔬菜中 Cd、Pb、As、Cr 与土壤全量 Cd、Pb、As、Cr 的相关性,蔬菜中 Hg 与土壤有效态 Hg 的相关性要差于蔬菜 Hg 与土壤全量 Hg 相关性。从理论上说,有效量指标无疑优于全量指标,因为有效量指标可以避免因土壤类型和土壤理化性质的不同而带来的有效性差异,从而使指标值的制定简单化,无须用土壤性质来校正全量指标值,也无须考虑一般土壤类型的差别。国际上,有些国家的土壤环境质量标准中有害元素的阈值已经用有效量表示(如日本);有些国家则采用全量和有

效量并存的方式(如瑞士);荷兰和比利时则采用全量作为阈值,但用土壤有机质和粘粒含量加以校正,这也是一种间接的有效量表示形式(高树芳等,2006;章海波等,2007)。在实际应用中,有效量指标的可靠性取决于有效量测定的可靠性。与重金属全量测定不同的是,重金属有效态含量的提取测定目前尚无标准方法,Cd、Pb等重金属的提取和测定方法比较成熟,且提取的有效态含量与蔬菜中重金属含量的关系较好(顾国平和章明奎,2006;李亮亮等,2008),而一些元素(如As、Hg、Cr)的提取测定方法并不完善,可能由于提取量较低导致土壤中有效态含量与蔬菜中重金属含量的关系较差,因而计算出的土壤有效量指标的可靠性无法保障。因此,选择合适的重金属有效量的提取测定方法是制定土壤重金属有效量限量指标的关键步骤。全量指标虽然未能反映元素的有效性,但它有统一的标准测定方法、比较稳定,也存在一定的优势。综上所述,以有效态含量作为限量指标更能准确反映产地环境的安全性,但是在现阶段,以重金属全量作为限量指标可能更具优势。

3.5 土壤理化性质对土壤中重金属有效态含量和菜薹吸收重金属的影响

有研究表明,除了土壤重金属总量影响最大外,土壤pH、CEC、有机质、黏粒、NPK、铁氧化物、锰氧化物等均对土壤重金属有效态含量有显著影响(李忠义等,2009;刘雪等,2010;钟晓兰等,2010),从而影响蔬菜对重金属的吸收。李忠义等(2009)的研究结果表明有效态Cd、Pb与pH、CEC、黏粒均呈极显著负相关,与有机质呈极显著正相关。钟晓兰等(2010)研究发现有机质对重金属有效态含量均为较大的正向作用,铁氧化物通过吸附固持重金属离子对有效态含量也有较大负作用。刘雪等(2010)研究发现,随着pH的降低,酸可提取态Cr含量减少,有机质能够缓解Cr对植物的毒害。

本试验可能由于盆栽试验样本较小,且所用土壤均为南方酸性菜地土壤,理化性质差别小,相对于设计不同梯度的pH、有机质含量等对吸收重金属影响的试验,显著性较弱,在本试验中,土壤有效态重金属含量和菜薹中重金属含量主要受到土壤中重金属全量影响,而且相关系数均达到较高水平,导致了土壤理化性质对重金属的有效性和富集能力影响不显著。

参考文献

- 包丹丹,李恋卿,潘根兴,崔立强,朱大才. 2011. 苏南某冶炼厂周边农田土壤重金属分布及风险评价. 农业环境科学学报, 30(8): 1546-1552.
- 鲍士旦. 2000. 土壤农化分析. 3版. 北京: 中国农业出版社.
- 柴世伟,温琰茂,张云霓,龙祥葆,向运荣,董汉英,陈玉娟,张爱军,刘英对,罗妙榕,周毛. 2003. 广州市郊区农业土壤重金属生物有效性. 城市环境与城市生态, 16(6): 123-125.
- 高树芳,王果,苏苗育,罗丹. 2006. 土壤环境质量基准中Cd限量指标的推算. 福建农林大学学报: 自然科学版, 35(6): 644-647.
- 顾国平,章明奎. 2006. 蔬菜地土壤有效态重金属提取方法的比较. 生态与农村环境学报, 22(4): 67-70.
- 江解增,许学宏,余云飞,陈庆生,廖启林. 2006. 蔬菜对重金属生物富集程度的初步研究. 中国蔬菜, (7): 8-11.
- 李亮亮,张大庚,李天来,依艳丽,臧健,胡睿. 2008. 土壤有效态重金属提取剂选择的研究. 土壤, 40(5): 819-823.
- 李忠义,张超兰,邓超冰,顾明华,李磊,刘敏. 2009. 铅锌矿区农田土壤重金属有效态空间分布及其影响因子分析. 生态环境学报, 18(5): 1772-1776.
- 刘雪,王兴润,张增强. 2010. pH和有机质对铬渣污染土壤中Cr赋存形态的影响. 环境工程学报, 4(6): 1436-1440.
- 刘永伟,毛小苓,孙莉英,倪晋仁. 2010. 深圳市工业污染源重金属排放特征分析. 北京大学学报: 自然科学版, 46(2): 279-285.
- 陆杰,魏晓平,张怀志. 2006. 面源污染中畜禽有机磷的流失形态及其环境效应. 资源与环境, 16(5): 130-134.
- 聂昱荣,林初夏,杜瑞英,刘勇,卢文洲,吴永贵,李梅,邓日烈. 2010. 佛山市菜园地土壤及蔬菜重金属含量特征分析. 佛山科学技术学院学报, 28(3): 1-5.
- 王新,周启星. 2002. 土壤Hg污染及修复技术研究. 生态学杂志, 21(3): 43-46.
- 吴琦,杨菲,季辉,张卫建. 2010a. 土壤重金属Pb和Cd在小萝卜中的富集特征及产地环境安全临界值. 江苏农业科学, (4): 322-325.

- 吴琦, 杨菲, 季辉, 张卫建. 2010b. 土壤重金属 Pb 和 Cd 在蔬菜中的累积特征及产地环境安全临界值. 中国蔬菜, (10): 29-34.
- 薛艳, 沈振国, 周东美. 2005. 蔬菜对土壤重金属吸收的差异与机理. 土壤, 37(1): 32-36.
- 徐明飞, 郑纪慈, 阮美颖, 王钢军, 张永志, 俞林火. 2008. 不同类型蔬菜重金属 (Pb, As, Cd, Hg) 积累量的比较. 浙江农业学报, 20(1): 29-34.
- 杨维, 沈爱莲, 李璇, 封金利. 2011. 大孤山矿区土壤重金属形态分布特征及影响因素. 沈阳建筑大学学报: 自然科学版, 27(1): 130-134.
- 杨洋, 铁柏清, 张鹏, 陈喆, 白梅. 2011. 降雨和植被覆盖对土壤重金属流失的影响. 水土保持学报, 25(1): 39-46.
- 章海波, 骆永明, 李志博, 王国庆, 宋静, 滕应, 夏家淇, 赵其国. 2007. 土壤环境质量指导值与标准研究Ⅲ. 污染土壤的生态风险评估. 土壤学报, 44(2): 338-349.
- 张华, 刘自珠. 2010. 菜薹(菜心)的市场需求与育种现状. 中国蔬菜, (3): 10-12.
- 赵勇, 李红娟, 魏婷婷, 孙志强. 2008. 土壤、蔬菜的铅污染相关性分析及土壤铅污染阈值研究. 中国生态农业学报, 16(4): 843-847.
- 钟晓兰, 周生路, 李江涛, 赵其国. 2010. 土壤有效态 Cd、Cu、Pb 的分布特征及影响因素研究. 地理科学, 30(2): 254-260.
- 周启星, 宋玉芳. 2004. 污染土壤修复原理与方法. 北京: 科学出版社.
- 祖艳群, 李元, 陈海燕, 陈建军, Guhur M, Schwartz C. 2003. 蔬菜中铅镉铜锌含量的影响因素研究. 农业环境科学学报, 22(3): 289-292.
- Lee S L, Li X D, Shi W Z. 2006. Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: a study based on GIS and multivariate statistics. Science of The Total Environment, 356(1/2/3): 45-61.
- Revis E. 1989. Distribution of mercury species in soil from a mercury contaminated site. Water Air and Soil Pollution, 45: 105-113.

· 新书推介 ·

两岸学者鼎力合作 历时 5 年精心打造 《中国蔬菜作物图鉴》(全彩版) 出版发行

《中国蔬菜作物图鉴》是由中国农业科学院蔬菜花卉研究所、台湾中兴大学园艺学系联合编著, 两岸园艺界 150 余位专家、学者历时五年倾力打造的一部关于中国蔬菜作物种类资源的鸿篇著作。本书集科学性、全面性、知识性和实用性于一体, 图文并茂地介绍了中国蔬菜作物的概貌, 是蔬菜产业界朋友们不可缺少的一部大型蔬菜应用技术著作, 也是广大读者不可多得的一座蔬菜作物大观园。

科学整理, 种类齐全

按照农业生物学分类法, 本书收录的蔬菜作物包括: 根菜类、白菜类、甘蓝类、芥菜类、茄果类、豆类、瓜类、葱蒜类、叶菜类、薯芋类、水生类、多年生及杂类、食用菌类、香草类、芽苗菜共 15 类 238 种(亚种、变种)蔬菜作物及部分野生蔬菜, 利用彩色照片, 表现出每一种蔬菜作物的幼苗、植株、花、果实、种子、栽培生长情况和产品类型。

图文解说, 内容丰富

书中附有 1800 余幅彩色图片, 图片真实、精美, 编者力图直观、多角度、科学地表达各种蔬菜作物的形态特征和生态多样性, 尤其是通过各种蔬菜作物的种子(果实)、花器放大图像, 为有效鉴别蔬菜种类提供方便。精美图片解说的同时还配以简短的文字, 内容包括各种蔬菜作物的名称、别名、学名、英文名、染色体数、起源或分布、生育周期与授粉习性、类型、植株性状、栽培分布、栽培环境与方法、收获及采后处理、病虫害、营养及用途。依据传统中医学的观点, 分别介绍各种蔬菜的气(寒、凉、温、热)、味(酸、辛、咸、甘、淡、苦)及其医疗保健作用。

本书由中国农业科学院蔬菜花卉研究所方智远院士、台湾中兴大学园艺学系张武男教授担任编委会主任, 2012 年由凤凰出版集团江苏科学出版社出版。

定价: 390 元。邮购价: 400 元。

邮购地址: 北京市海淀区中关村南大街 12 号 《中国蔬菜》编辑部

邮编: 100081 电话: 010-82109550

